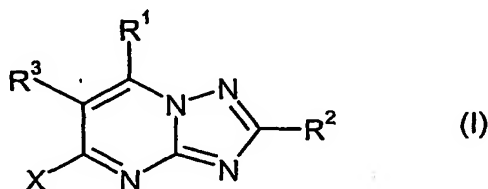


Triazolopyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Triazolopyrimidine, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Die Erfindung betrifft außerdem neue Zwischenprodukte sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Triazolopyrimidine fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 99-41 255, WO 02-02 563, JP-A 2002-308 878, WO 03-04 465 und WO 03-08 417). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Triazolopyrimidine der Formel



10

in welcher

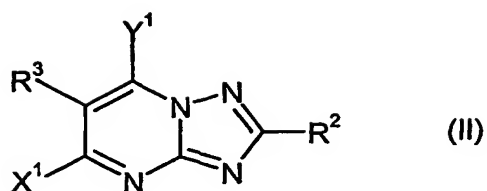
- R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl steht,
- 15 R² für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- R³ für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und
- X für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht,
- 20

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Triazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem man

- 25 (a) Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel

BEST AVAILABLE COPY



in welcher

R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X¹ für Halogen steht und

5 Y¹ für Halogen steht,

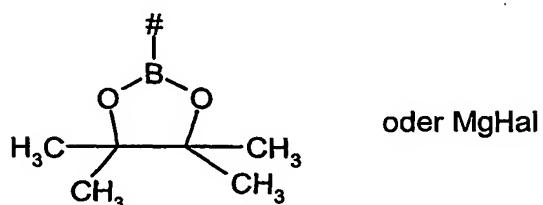
mit Metallverbindungen der Formel



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

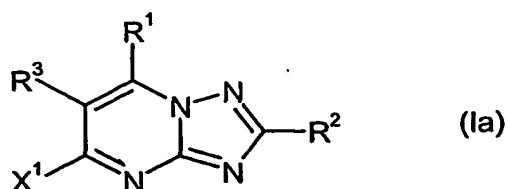
10 Me für Lithium, Dihydroxyboranyl oder einen Rest der Formel



steht, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines
15 Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und gegebenenfalls
die so erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

10 Me^1 für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

β) mit Grignard-Verbindungen der Formel



15 in welcher

R^5 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

Hal^1 für Chlor oder Brom steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

20 Schließlich wurde gefunden, dass sich die Triazolopyrimidine der Formel (I) sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke fungizide Wirksamkeit und lassen sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwenden.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine der Formel (I) eine wesentlich bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, bekannten Stoffe gleicher Wirkungsrichtung.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, wie R- und S-Isomeren oder Atropisomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen.

- 5 Sowohl die reinen Stereoisomeren als auch beliebige Gemische dieser Isomeren sind Gegenstand dieser Erfindung, auch wenn hier im allgemeinen nur von den Verbindungen der Formel (I) die Rede ist.

Je nach Art der oben definierten Substituenten weisen die Verbindungen der Formel (I) saure oder basische Eigenschaften auf und können Salze bilden. Tragen die Verbindungen der Formel (I)

- 10 Hydroxy, Carboxy oder andere, saure Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Basen zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit (C₁-C₄)-Alkylresten sowie Mono-, Di- und Trialkanolamine von (C₁-C₄)-Alkanolen.

- 15 Tragen die Verbindungen der Formel (I) Amino, Alkylamino oder andere, basische Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Säuren zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salz, Schwefel- und Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure oder Oxalsäure, und saure Salze, wie NaHSO₄ und KHSO₄. Die so erhältlichen Salze weisen ebenfalls fungizide und mikrobizide Eigenschaften auf.

- 20 Gegenstand der Erfindung sind auch die aus Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung mit basischen bzw. sauren Verbindungen gebildeten salzartigen Derivate sowie die nach üblichen Oxygenierungsmethoden herstellbaren N-Oxide.

- Heterocyclyl steht im vorliegenden Fall für gesättigte oder ungesättigte aromatische oder nicht-aromatische, ringförmige Verbindungen mit 3 bis 8 Ringgliedern, in denen mindestens ein Ring-
25 glied ein Heteroatom ist, also ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom darstellt. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, so können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, so stehen diese nicht direkt benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein
30 polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische oder nicht-aromatische Ringsysteme.

Die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

- 5
10
15
20
25
30
- R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R¹ für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R¹ für Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R¹ für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R¹ für Cycloalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R¹ für gesättigtes oder ungesättigtes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann, durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

5 R³ für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro

Alkyl, Alkoxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,

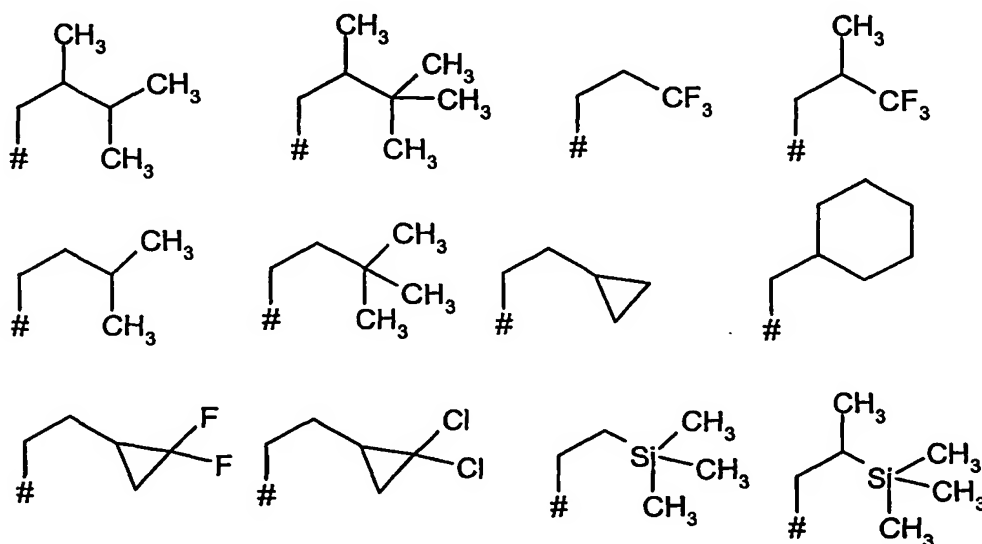
10 Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,

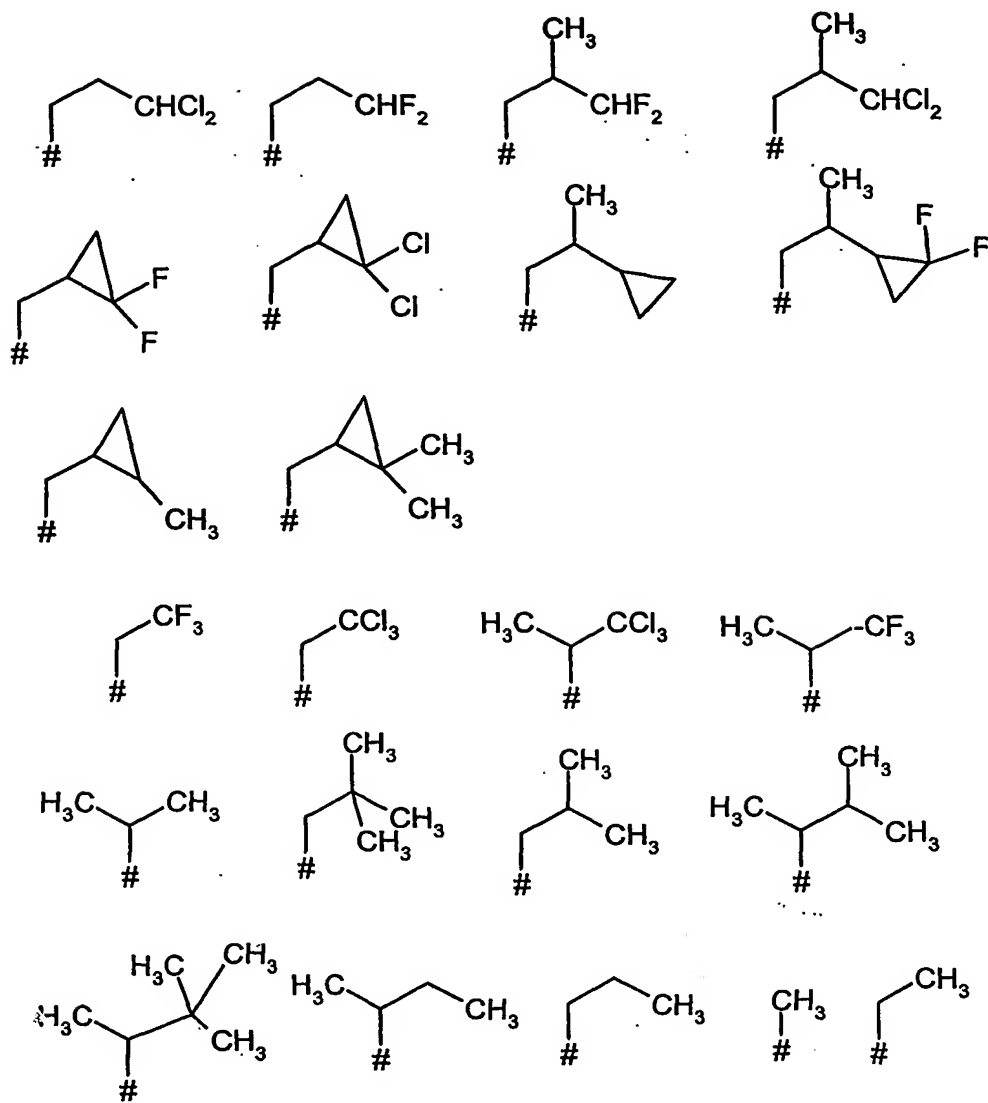
und

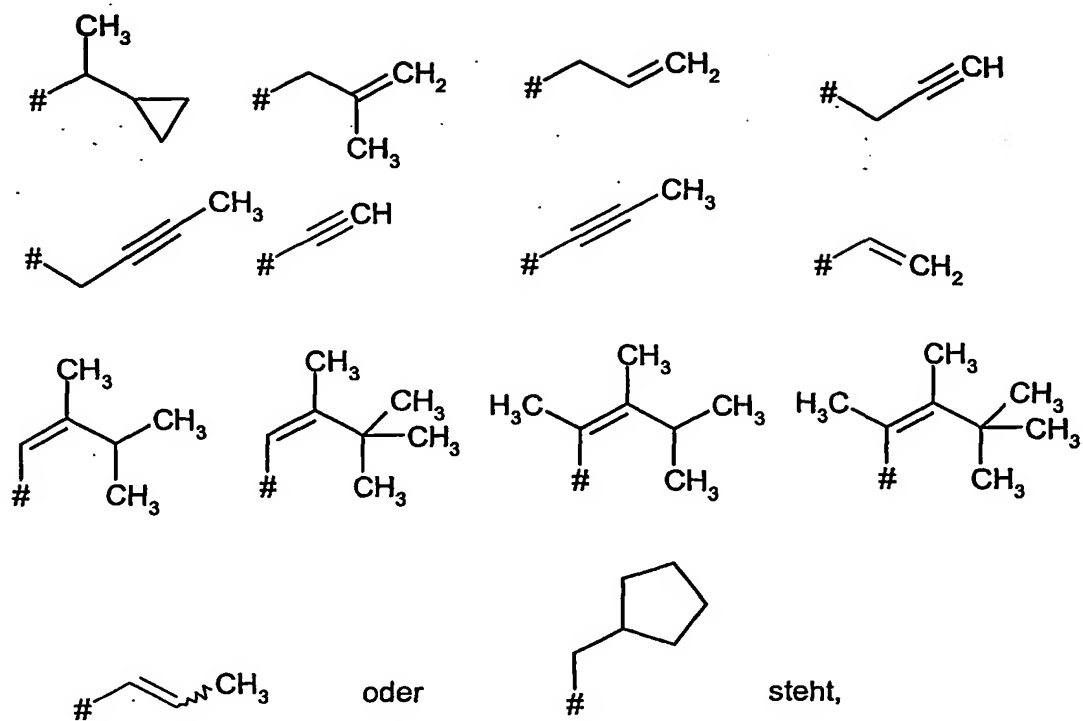
15 X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Triazolopyrimidine der Formel (I), in denen

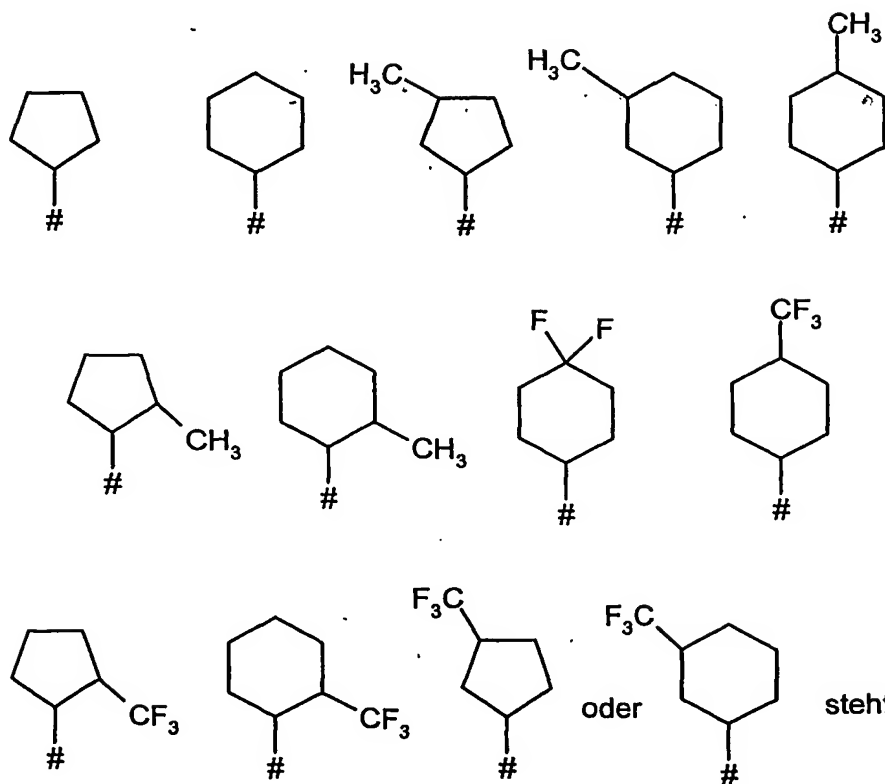
R¹ für einen Rest der Formel



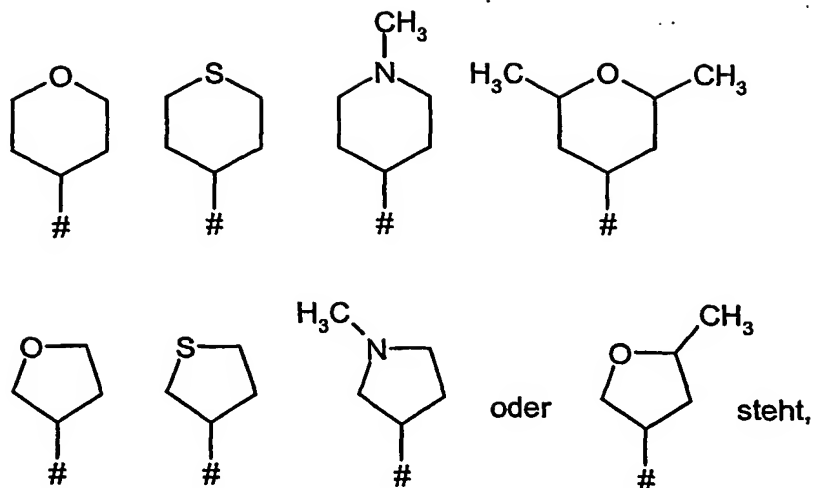




oder

 R^1 für einen Rest der Formel

oder

R¹ für einen Rest der Formel

5 wobei # jeweils die Anknüpfungsstelle markiert,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,

10 R³ für Pyridyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

15 R³ für Pyrimidyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

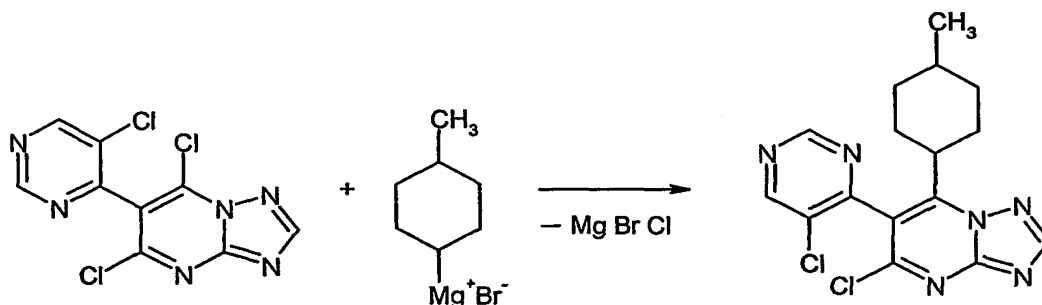
20 R³ für Thienyl steht, das in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

R³ für Thiazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoxyiminomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl und

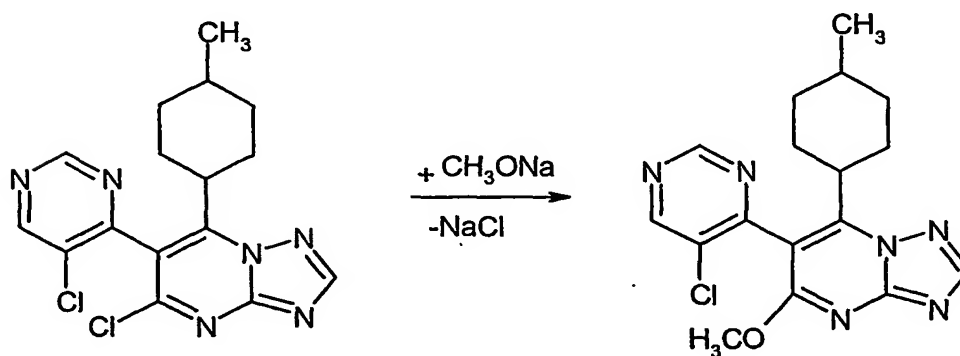
5 X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.

Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können einzelne Definitionen entfallen.

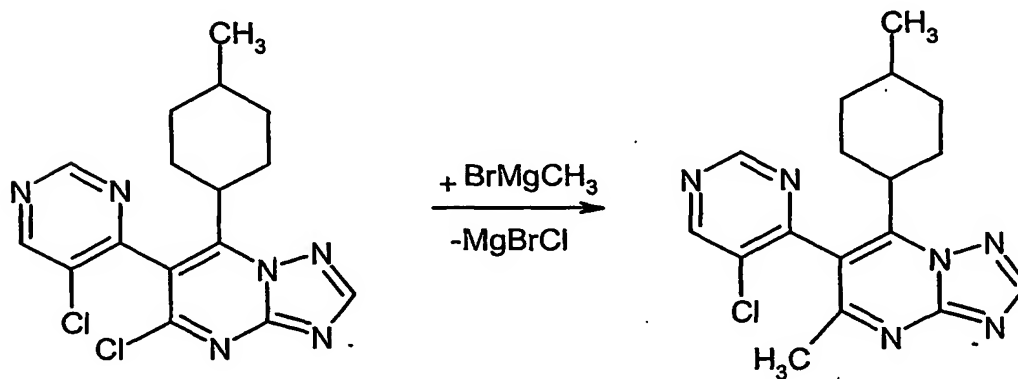
Verwendet man 5,7-Dichlor-6-(5-chlorpyrimidin-4-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 4-Methylcyclohexyl-magnesiumbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Natriummethylat als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante α durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Methylmagnesium-bromid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach der Variante β durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Dihalogentriazolopyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^2 und R^3 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt werden. X^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

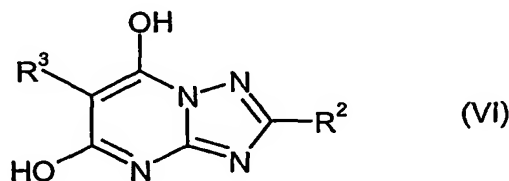
10

Y^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Die Dihalogent-triazolopyrimidine der Formel (II) sind neu. Auch diese Stoffe eignen sich zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Die Dihalogent-triazolopyrimidine der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man

15 (b) Dihydroxy-triazolopyrimidine der Formel

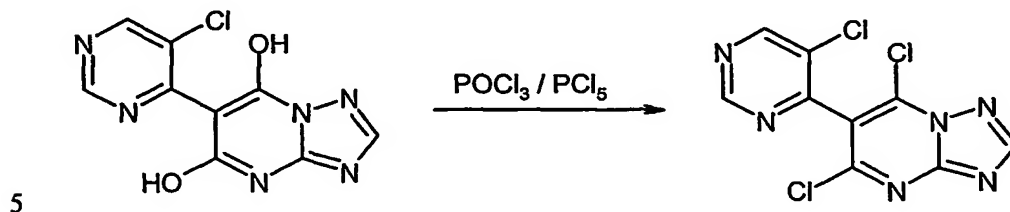


in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

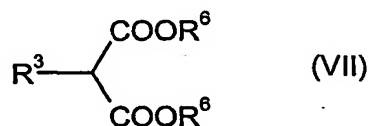
Verwendet man 6-(5-Chlorpyrimidin-4-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin-5,7-diol als Ausgangsstoff und Phosphoroxychlorid im Gemisch mit Phosphorpentachlorid als Halogenierungsmittel, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Dihydroxy-triazolopyrimidine sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel haben R² und R³ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bevorzugt genannt wurden.

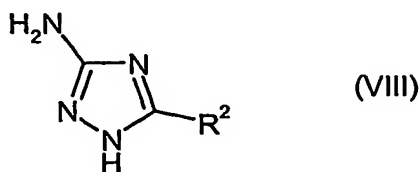
- 10 Auch die Dihydroxy-triazolopyrimidine der Formel (VI) sind bisher noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man

(c) Heterocyclymalonester der Formel



in welcher

- 15 R³ die oben angegebene Bedeutung hat und
 R⁶ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
 mit Aminotriazolen der Formel



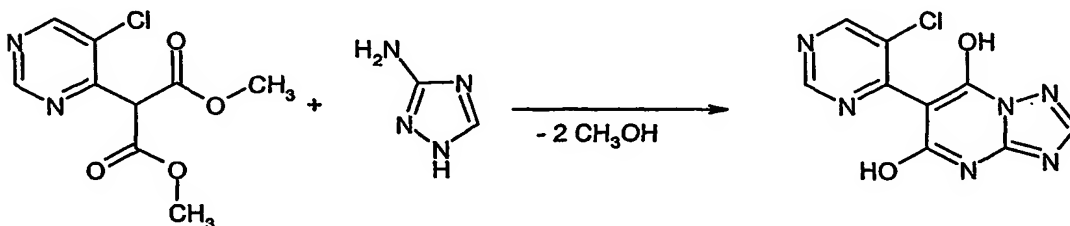
in welcher

- 20 R² die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

Verwendet man 2-(5-Chlorpyrimidin-4-yl)-malonsäuredimethylester und 3-Aminotriazol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende

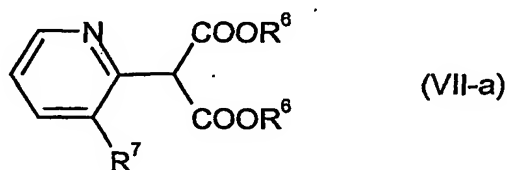
5 Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Heterocyclymalonester sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R^3 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden. R^6 steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Die Heterocyclymalonester der Formel (VII) sind teilweise bekannt (vgl. DE 38 20 538-A, WO 01-11 965 und WO 99-32 464).

Neu sind Pyridylmalonester der Formel



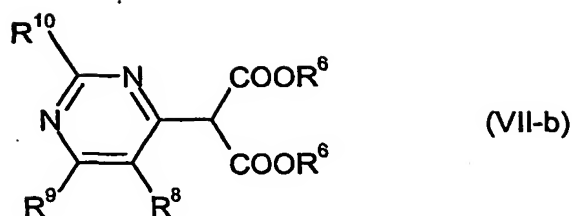
15

in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^7 für Halogen oder Halogenalkyl steht.

Neu sind auch Pyrimidylmalonester der Formel



in welcher

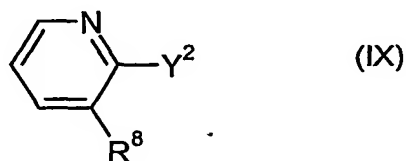
R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

R^8 für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

- 5 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy stehen.

Die Pyridylmalonester der Formel (VII-a) lassen sich herstellen, indem man

(d) Halogenpyridine der Formel

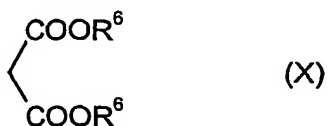


10 in welcher

R^7 die oben angegebene Bedeutung hat und

Y^2 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

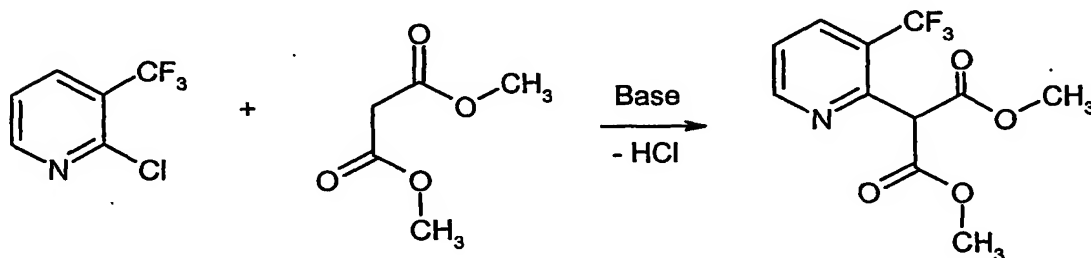


15 in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

Verwendet man 2-Chlor-3-trifluormethylpyridin und Malonsäuredimethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



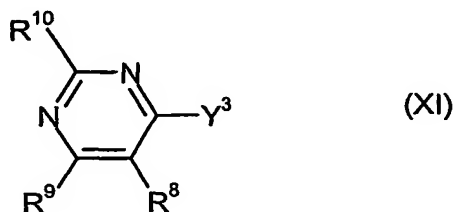
- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyridine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^7 vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl. Y^2 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Halogenpyridine der Formel (IX) sind bekannte Syntheschemikalien.

- 10 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Malonsäureester der Formel (X) sind ebenfalls bekannte Syntheschemikalien.

Die Pyrimidylmalonester der Formel (VII-b) lassen sich herstellen, indem man

- (e) Halogenpyrimidine der Formel

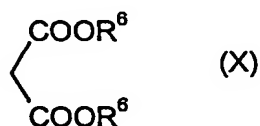


in welcher

- 15 R^8 , R^9 und R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y^3 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

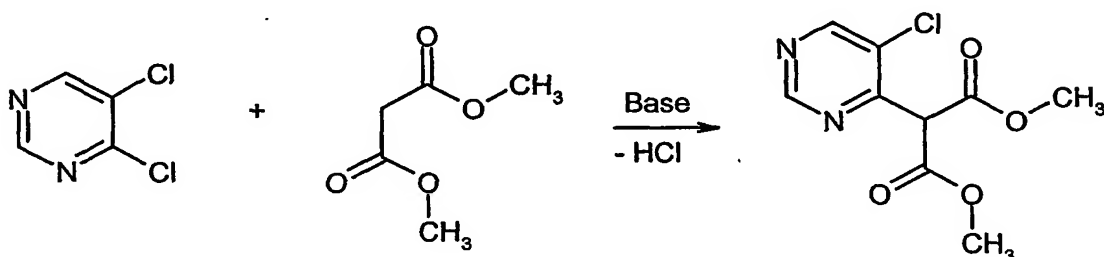


in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

- 5 Verwendet man 4,5-Dichlorpyrimidin und Malonsäuredimethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁸ vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl. R⁹ und R¹⁰ stehen auch bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy. Y³ steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.
- 10

- Die Halogenpyrimidine der Formel (XI) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1955, 3478-3481).
- 15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Reaktionskomponenten benötigten Aminotriazole sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

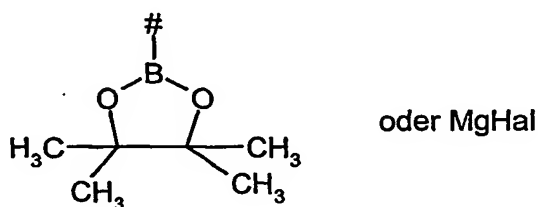
- 20 Die Aminotriazole der Formel (VIII) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. DE-A 10 121 162).

- Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (b) alle für den Ersatz von Hydroxygruppen durch Halogen üblichen Komponenten in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder deren Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der
- 25

Formel (II) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.

Die genannten Halogenierungsmittel sind bekannt.

- Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R¹ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diesen Rest als genannt wurden. Me steht auch vorzugsweise für Lithium, Dihydroxyboranyl, einen Rest der Formel



- 10 worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

Die Metallverbindungen der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

- Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Triazolopyrimidine sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel haben R¹, R² und R³ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. X¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

- Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁴ vorzugsweise für Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Me¹ steht auch vorzugsweise für Natrium oder Kalium.

- In der Formel (IV) steht R⁴ besonders bevorzugt für Cyano, Methoxy oder Methylthio. Me¹ steht auch besonders bevorzugt für Natrium oder Kalium.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante B) als Reaktionskomponenten benötigten Grignard-Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^5 vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl. Hal^1 steht sowohl bevorzugt als auch besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

Die Grignard-Verbindungen der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, zweckmäßigerweise unmittelbar vor ihrer Verwendung für die weitere Synthese.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen inerten, organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate, -hydrogencarbonate oder Phosphate, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Cäsiumcarbonat oder Silberphosphat.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Palladium-, Nickel-, Kupfer- oder Eisen-Salze bzw. -komplexe. Beispielhaft genannt seien Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)cyanid, Eisen(III)acetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid.

Vorzugsweise verwendbar sind auch Palladium- oder Nickel-Komplexe, die in der Reaktionsmischung erzeugt werden, indem man ein Palladium- oder ein Nickelsalz und eine Substanz, die als Komplex-Ligand fungiert, getrennt in das Reaktionsgemisch gibt. Als Beispiele für Ligandbildner seien genannt:

Triethylphosphan, Tri-tert.-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(di-tert.-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan, Natrium 3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen und Tris-(2,4-tert.-butylphenyl)-phosphit.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei
10 Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 mol an Dihalogen-triazolo-pyrimidin der Formel (II) im Allgemeinen 1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol an einer Metallverbindung der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

15 Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) kommen als Verdünnungsmittel alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydro-
20 furan, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

25 Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) können die Reaktionstemperaturen in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) setzt man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder mit einem Überschuss
30 an einer Verbindung der Formel (IV) um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante B) kommen als Verdünnungsmittel alle für Grignard-Reaktionen üblichen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante B) in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 80°C , vorzugsweise zwischen 0°C und 60°C .

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante B) setzt man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder auch mit einem Überschuss an Grignard-Verbindung der Formel (V) um. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für derartige Halogenierungen üblichen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol. Als Verdünnungsmittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst, z.B. Phosphoroxychlorid oder ein Gemisch von Halogenierungsmitteln fungieren.

Die Temperaturen können auch bei der Durchführung des Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C , vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C .

Bei der Durchführung des Verfahrens (b) setzt man Dihydroxy-triazolopyrimidin der Formel (VI) im Allgemeinen mit einem Überschuss an Halogenierungsmittel um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Tributylamin oder Pyridin. Im Überschuss eingesetztes Amin kann auch als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C , vorzugsweise zwischen 50°C und 180°C .

Bei der Durchführung des Verfahrens (c) setzt man Heterocyclymalonester der Formel (VII) und Aminotriazol der Formel (VIII) im Allgemeinen in äquivalenten Mengen um. Es ist aber auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 5 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-
10 Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylen-
15 glykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder auch reines Wasser.

Als Kupfersalze kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils übliche Kupfersalze in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(I)bromid.

- 20 Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-
diisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat und außerdem Ammoniumverbindungen
25 wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan
30 (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können auch bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man auf 1 Mol an Halogenpyridin der Formel (IX) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 8 Mol an Malonester der Formel (X) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol an Halogenpyrimidin der Formel (XI) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 8 Mol an Malonester der Formel (X) ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

10 Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

15 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

20 Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder

Pseudoperonospora cubensis;

25 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

- Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
- Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
- Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
- 5 *Venturia*-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
- Pyrenophora*-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- Cochliobolus*-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- 10 *Uromyces*-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
- Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
- Sclerotinia*-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
- Tilletia*-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
- Ustilago*-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
- 15 *Pellicularia*-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
- Pyricularia*-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
- Fusarium*-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
- Botrytis*-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
- Septoria*-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
- 20 *Leptosphaeria*-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
- Cercospora*-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
- Alternaria*-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
- Pseudocercospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine sehr gute stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

5 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

10 Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

15 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

20 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Sphaerotheca- und Podosphaera-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

30 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen

und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützba- ren oder nicht schützba- ren Pflanzen-
sorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der
Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter,
Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und
5 Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und
generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und
Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt
direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den
10 üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen,
Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder
mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen
Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

15 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu
verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können
technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung
oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder,
Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die
20 von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Mate-
rialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt,
die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der
vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere
und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungs-
25 flüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien
bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen
genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere
Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen
30 Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

5 *Penicillium*, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,

10 *Escherichia*, wie *Escherichia coli*,

Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen,
15 Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,
20 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder
25 Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-

keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat;

Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;

- 5 Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin;

- Calcium-polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil;
10 Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram;

- Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenconazole; Diflumentorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon;
15 Dodine; Drazoxolon;

Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;

- Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole;
20 Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Fopet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox;

Guazatine;

Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol;

- Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole;
25 Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione;

Kasugamycin; Kresoxim-methyl;

Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin;

Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol;

Ofurace; Orysastrobins; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthion;

Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin;
Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb;
5 Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin;
Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrin;

Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene;

Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;

Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen;
10 Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid;
Triadimefon; Triadimenol; Triazbutyl; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph;
Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole;

Uniconazole;

Validamycin A; Vinclozolin;

15 Zineb; Ziram; Zoxamide;

(2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorophenyl)-2-propenyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methyl-
sulfonyl)amino]-butanamide;

1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dione;

2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridine;

20 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamide;

2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridinecarboxamide;

3,4,5-Trichlor-2,6-pyridinecarbonitrile;

Actinovate;

cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol;

25 Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylate;

Monokaliumcarbonat;

N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid;

Natriumtetrathiocarbonat;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfer-
5 naphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

15 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin,
20 Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,
25 Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer),
30 Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofof, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

- 5 Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoazole, Etrimfos,

- Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate,
10 Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

- 15 Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

- 20 Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

- Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,
25

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, 5 Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, 10 Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Teme-
phos, Temvinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin
(1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos,
Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, 15 Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate,
Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

20 XMC, Xylcarb,

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbammat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-
carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923), 25

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zur Unterdrückung des Wachstums von Tumorzellen in Menschen und Säugetieren. Dies basiert auf einer Wechselwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Tubulin und Mikrotubuli und durch Förderung der Mikrotubuli-Polymerisation.

Zu diesem Zweck kann man eine wirksame Menge an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) oder pharmazeutisch verträglicher Salze davon verabreichen.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten
5 Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in
10 Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden,
15 Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder
20 gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

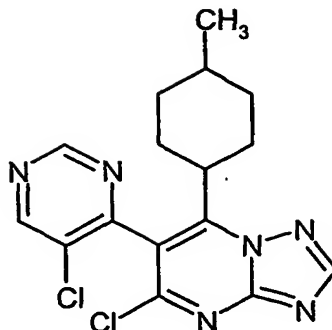
Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen)
25 Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte,
30 Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen

- bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als
- 5 Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen").
- 10 Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinon
- 15 nonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais),
- 20 StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen
- 25 Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).
- 30 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



Zubereitung von Grignard-Lösung:

- 5 Zur Herstellung einer Grignard-Lösung wird eine Lösung von 5,0 g (28,235 mmol) 4-Methyl-cyclohexylbromid in 25 ml Diethylether unter Argonatmosphäre zu einem Gemisch aus 0,686 g (28,235 mmol) Magnesiumspäne und 15 ml Diethylether bei Raumtemperatur hinzuge tropft. Nach kurzzeitigem Erhitzen setzt die exotherme Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis sich die Magnesiumspäne vollständig gelöst haben. Man erhält auf diese Weise eine
- 10 0,7 molare Grignard-Lösung von 4-Methyl-cyclohexyl-magnesium-bromid in Diethylether, die in frisch hergestelltem Zustand für die weitere Synthese verwendet wird.

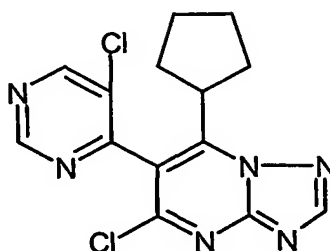
Verfahren (a)

- Zu einer Lösung von 0,51 g (1,69 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 15 ml Tetrahydrofuran, 1,5 ml N-Methylpyrrolidon und 28 mg Eisen(III)acetonat
- 15 acetat gibt man bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 2,9 ml der zuvor hergestellten 0,7-molaren Lösung von 4-Methyl-cyclohexyl-magnesium-bromid in Diethylether (Grignard-Lösung). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, fügt erneut 1 ml der Grignard-Lösung hinzu und rührt eine weitere Stunde. Danach versetzt man das Reaktionsgemisch mit 10 ml Essigsäureethylester und 1 ml 1 N wässriger Salzsäure und rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur.
- 20 Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird mit weiteren 10 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (3:1) über eine kurze Säule an Kieselgel filtriert.

Man erhält 77 mg (12 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-(4-methylcyclohexyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: $\log P = 3,27$

Beispiel 2



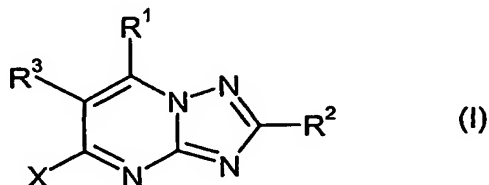
5

Verfahren (a)

Zu einer Lösung von 0,50 g (1,66 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 28 mg Eisen(III)acetonylacetonat in 1,5 ml Tetrahydrofuran und 1,5 ml N-Methylpyrrolidon gibt man bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 1 ml einer
 10 zuvor hergestellten 2-molaren Lösung von Cyclopentylmagnesium-bromid in Diethylether (Grignard-Lösung). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur und versetzt das Reaktionsgemisch dann mit 10 ml Essigsäureethylester und 1 ml 1 N wässriger Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3:1 über eine kurze Säule an
 15 Kieselgel filtriert. Man erhält 73 mg (11,6 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-cyclopentyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

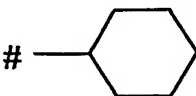
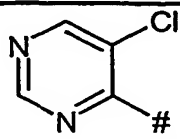
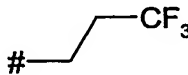
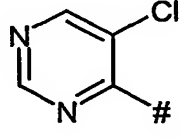
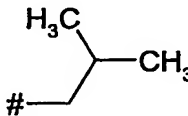
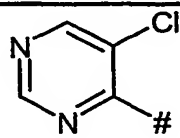
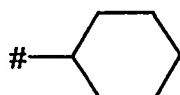
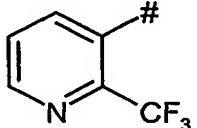
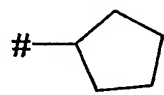
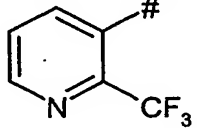
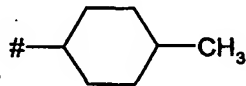
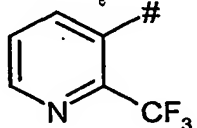
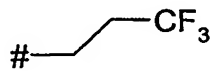
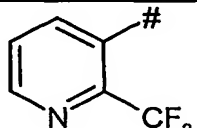
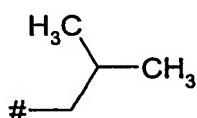
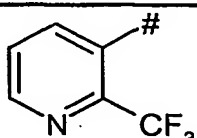
HPLC: $\log P = 2,50$

Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) erhalten.



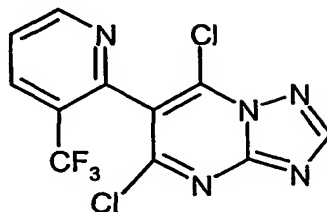
20

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	logP*	Fp.(°C):
3	# 	H		Cl	2,79	
4	# 	H		Cl	2,21	
5	# 	H		Cl	2,26	
6	# 	H		Cl		
7	# 	H		Cl		
8	# 	H		Cl		
9	# 	H		Cl		
10	# 	H		Cl		

steht für die Anknüpfungsstelle

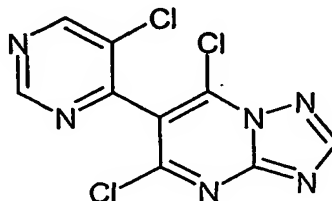
*) die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 78/831 Annex V. A8 durch
5 HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure).

Herstellung von Vorprodukten der Formel (II)**Beispiel 11****Verfahren (b)**

- 5 8 g (16 mMol) 6-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol werden mit 12 ml Phosphoroxychlorid verrührt. Es werden 2,7 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt, mit 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit
- 10 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Methyl-t-butylether (95:5) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 1,4 g (25,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-6-(3-trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 1,97

15 **Beispiel 12**

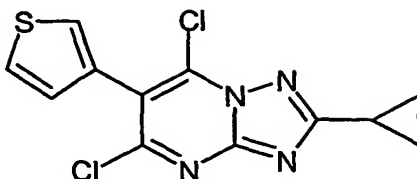
**Verfahren (b)**

- 8 g (16 mMol) 6-(5-Chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol werden mit 25 ml Phosphoroxychlorid verrührt. Es werden 3,1 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben.
- 20 Die Mischung wird 3 Stunden bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1 - 5:1) an

Kieselgel chromatografiert. Man erhält 1,4 g (25,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: $\log P = 1,43$

Beispiel 13

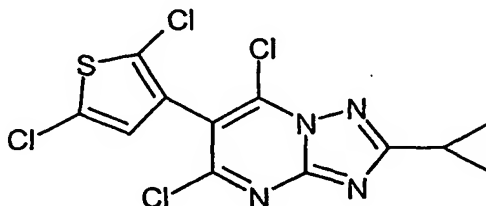


5

Ein Gemisch aus 2,0 g (10,74 mmol) 2-Thienyl-malonsäure und 1,33 g (10,74 mmol) 3-Amino-5-cyclo-propyl-1,2,4-triazol wird bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Minuten mit 41,13 g (286 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Danach wird 18 Stunden auf 90°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser gegeben, und die dabei entstehende Suspension wird 1 Stunde gerührt. Man saugt ab und wäscht mit 50 ml Wasser. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 suspendiert und kurz aufgekocht, dann abgekühlt, über eine kurze Kieselgelsäule abgesaugt und 8 mal mit je 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet und dann erneut filtriert. Der Filter-Rückstand wird mit wenig Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 1,73 g (50,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in Form eines beigefarbenen Feststoffes.

15

Beispiel 14

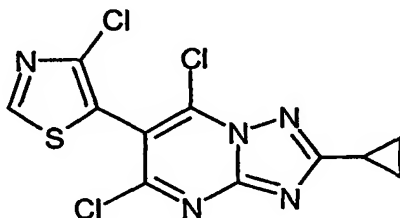


20

In eine Lösung von 6,0 g (19,28 mmol) 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 80 ml Essigsäure wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur ein Chlorgas-Strom eingeleitet. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2:1 an Kieselgel chromato-

graphiert. Der nach dem Einengen des Eluates erhaltene Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 verrührt, dann abgesaugt und getrocknet. Die zuvor angefallene Mutterlauge wird nach den Einengen unter vermindertem Druck erneut mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 2,7 g
 5 (50,5 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(2,5-dichlor-thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

Beispiel 15

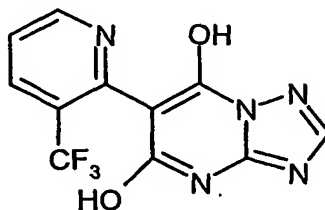


Eine Lösung von 17,0 g (54,89 mmol) 2-Cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol in 51,2 ml Phosphoroxychlorid wird unter Rühren bei Raumtemperatur
 10 portionsweise mit 5,72 g (27,44 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 110°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Eiswasser gegeben. Man extrahiert mehrfach mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Der verbleibende Rückstand
 15 wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3:1 an Kieselgel chromatographiert. Auf diese Weise erhält man 0,35 g (1,66 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 2,46

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VI)

20 Beispiel 16

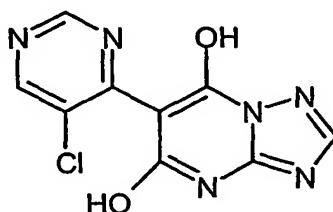


Verfahren (c)

5,5 g (19,84 mMol) 2-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-malonsäuredimethylester und 1,67 g (19,84 mMol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 5,2 ml Tributylamin 2 Stunden bei 180°C gerührt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abdekantiert und das erhaltene 6-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol (Ausbeute: etwa 8 g, 60% Reinheit) wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

HPLC: logP = -0,23

Beispiel 17

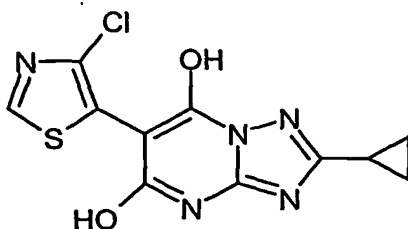


Verfahren (c)

10 g (40,9 mMol) 2-(5-Chlor-pyrimidin-4-yl)-malonsäuredimethylester und 3,44 g (40,9 mMol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 10,7 ml Tributylamin 2 Stunden bei 185°C gerührt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abdekantiert und das erhaltene 6-(5-Chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol (Ausbeute: etwa 15 g, 11 % Reinheit, etwa 15 % der Theorie) wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

HPLC: logP = -0,23

Beispiel 18

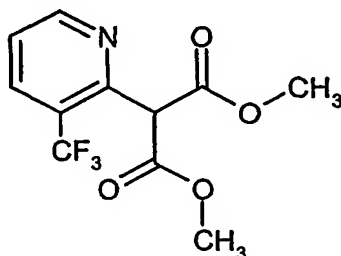


Ein Gemisch aus 8,5 g (34,05 mmol) 2-(4-Chlor-thiazol-5-yl)-malonsäuredimethylester, 4,23 g (34,05 mmol) 3-Amino-5-cyclopropyl-1,2,4-triazol und 8,92 ml Tri-n-butyl-amin wird 2 Stunden bei 185°C geführt. Dabei wird das während der Umsetzung entstehende Methanol kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das sich abscheidende Tri-n-butyl-amin abdekantiert. Man erhält auf diese Weise 18 g eines Produktes, da gemäß HPLC zu 64 % aus 2-Cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol besteht.

HPLC: logP = 0,10

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-a)

Beispiel 19



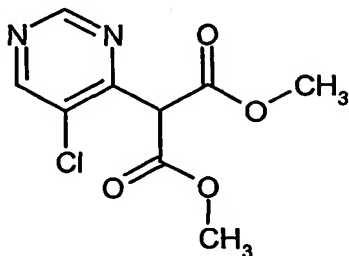
10

Verfahren (d)

9 g (207 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 300 ml Dioxan suspendiert. Hierzu tropft man bei 55-60°C 27,29 g (206,6 mMol) Malonsäuredimethylester und rührt weitere 30 Minuten bei gleicher Temperatur. Nach Zugabe von 8,18 g (82,63 mMol) Kupfer(I)chlorid erwärmt man auf 80°C und tropft dann 15 g (82,63 mMol) 2-Chlor-3-trifluormethylpyridin hinzu. Die Reaktionsmischung wird nun noch 14 Stunden bei 100°C geführt. Nach dem anschließenden Abkühlen auf 15-20°C tropft man langsam konzentrierte Salzsäure zu bis die Mischung sauer reagiert. Nun gibt man 600 ml Wasser und 300 ml Dichlormethan hinzu und filtriert unlösliche Bestandteile ab. Von dem Filtrat wird die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigester (4:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 10,1 g (40 % der Theorie) an 2-[3-Trifluormethyl]-pyrimidin-2-yl)-malonsäuredimethylester.

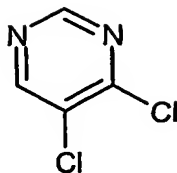
20

HPLC: logP = 2,05

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-b)**Beispiel 20****Verfahren (e)**

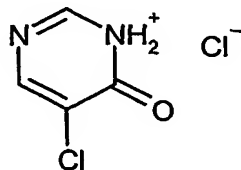
- 5 2,6 g (65,4 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Hierzu gibt man bei 0°C 6,9 g (52,4 mMol) Malonsäuredimethylester und rührt 0,5 Stunden bei gleicher Temperatur. Anschließend tropft man eine Lösung von 6,5 g (43,63 mMol) 4,5-Dichlorpyrimidin in 50 ml Tetrahydrofuran hinzu und rührt weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend tropft man langsam 150 ml 1N Salzsäure zu und extrahiert danach mit
- 10 100 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1:9) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 7 g (65,6 % der Theorie) an 2-(5-Chlor-4-pyrimidin-2-yl)-malonsäuredimethylester.

HPLC: logP = 1,33

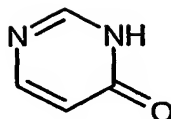
Herstellung von 4,5-Dichlorpyrimidin**Beispiel 21**

- 5 Zu einer Lösung von 112,5 g (673,7 mMol) 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid in 630 ml Phosphoroxychlorid gibt man 1,6 ml Dimethylamin und erhitzt 3 Stunden unter Rückfluss. Danach wird das überschüssige Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Abkühlen gießt man den Rückstand auf 1,5 l Eiswasser, extrahiert mit 500 ml Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man erhält 72,3 g (66,3 % der Theorie) 4,5-Dichlorpyrimidin.

10 HPLC: logP = 1,35

Herstellung von 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid**Beispiel 22**

- 15 Zu einer Lösung von 77 g (0,8 Mol) 4(3H)-Pyrimidinon in 770 ml Eisessig gibt man 6,5 g (40 mMol) Eisen-III-chlorid und leitet innerhalb von 2 Stunden bei 40-45°C 113,6 g (1,6 Mol) Chlor ein. Die Reaktionsmischung wird auf 15°C abgekühlt, das entstandene Festprodukt abgesaugt und mit Ether gewaschen. Man erhält 112,5 g (84 % der Theorie) 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid.

Herstellung von 4(3H)-Pyrimidinon**Beispiel 23**

5 Eine Mischung von 103 g (0,804 Mol) 6-Mercapto-4(1H)-pyrimidinon (JP 50053381, Chem. Abstr. CAN 84:17404) und 141,5 g (1,2 Mol) Raney Nickel in 1,2 l Ethanol wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 67,2 g (87 % der Theorie) 4(3H)-Pyrimidinon.

Verwendungsbeispiele

Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

- 5 Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
 Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.
- 15 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 85 %.

Beispiel B

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
5 Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

15 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

20 In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % und mehr.

Beispiel C

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel : 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

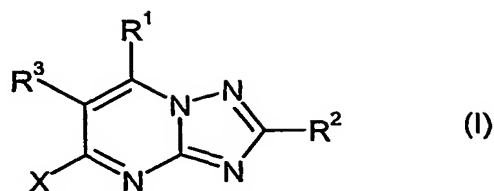
- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

- 15 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2 und 3 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 100 %.

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

5 R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl steht,

10 R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und

X für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht.

15 2. Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

20 R^1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

25 R^1 für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlen-

stoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

- 5 R¹ für Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 10 R¹ für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 15 R¹ für Cycloalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 20 R¹ für gesättigtes oder ungesättigtes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann, durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,
- 25 R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- 30 R³ für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro
- Alkyl, Alkoxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,

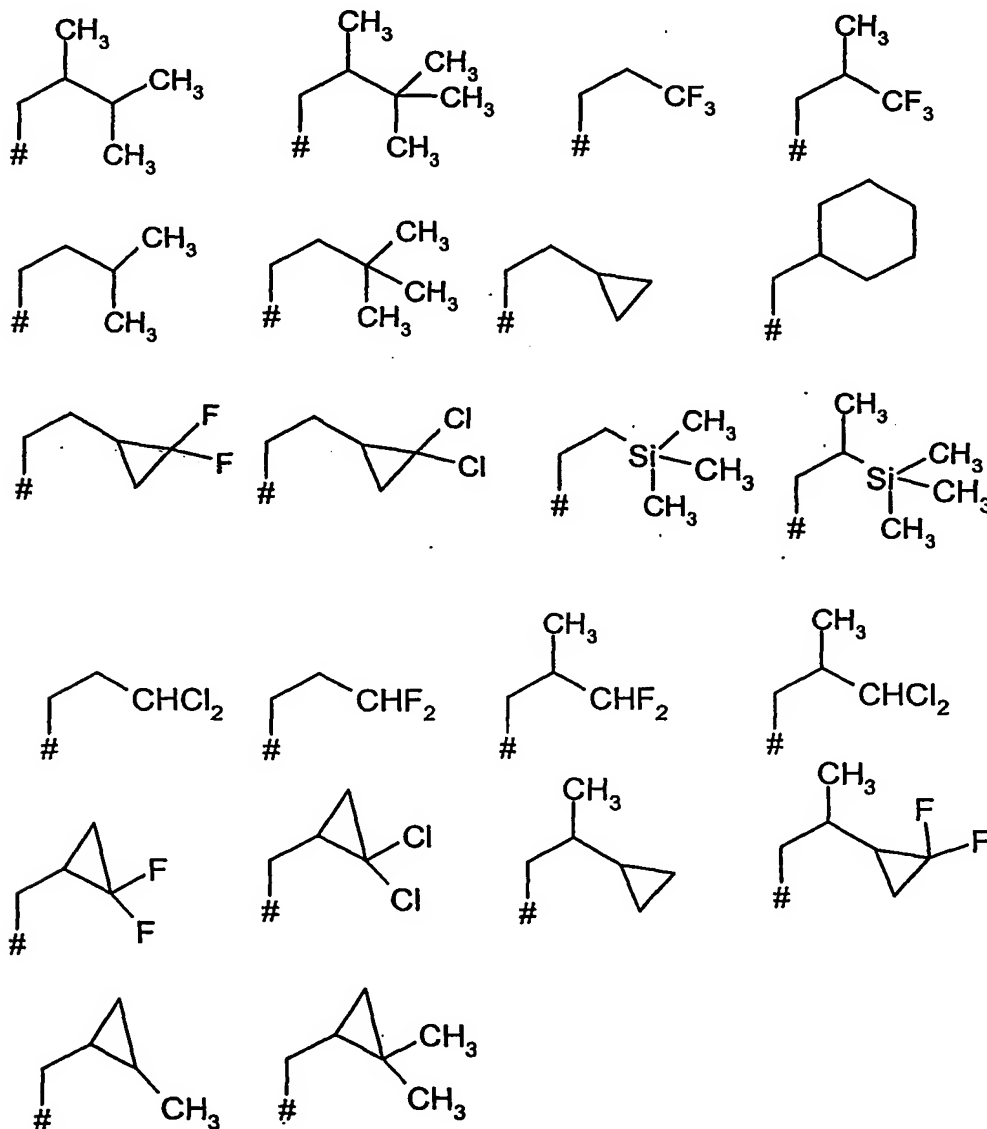
Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,

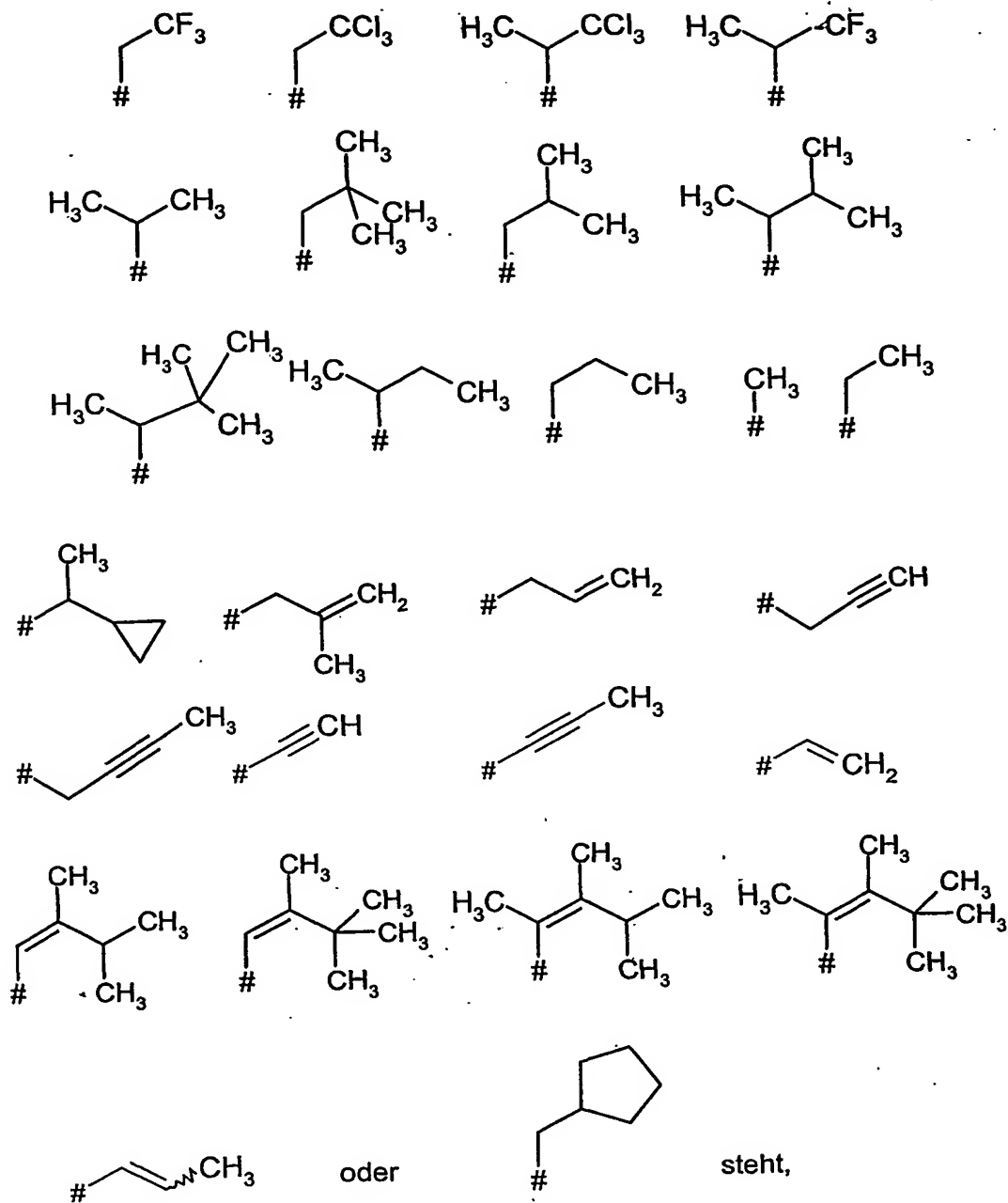
und

X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

3. Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, in denen

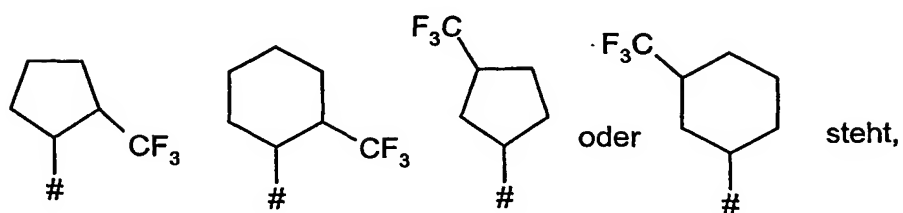
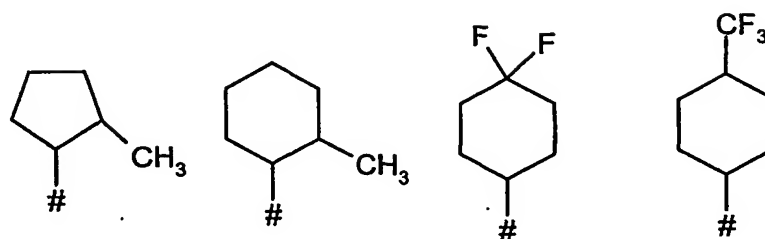
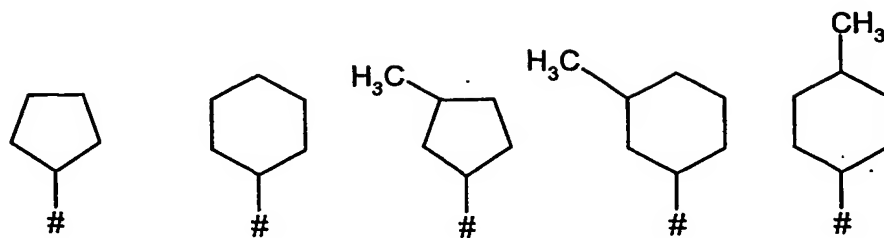
R¹ für einen Rest der Formel





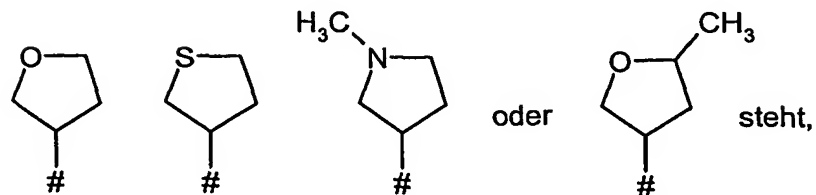
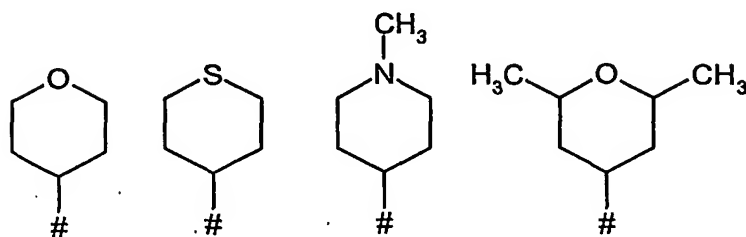
oder

R¹ für einen Rest der Formel



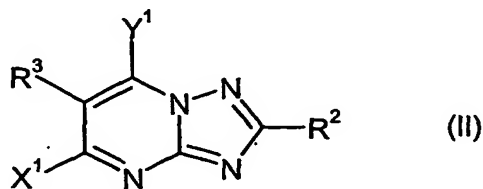
5 oder

R¹ für einen Rest der Formel



wobei # jeweils die Anknüpfungsstelle markiert,

- R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,
- 5 R^3 für Pyridyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 10 R^3 für Pyrimidyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 15 R^3 für Thienyl steht, das in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 20 R^3 für Thiazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoxyiminomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl und
- X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) Dihalogentriazolopyrimidine der Formel



in welcher

R^2 , R^3 und R^4 die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

X^1 für Halogen steht und

Y^1 für Halogen steht,

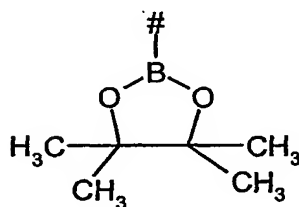
5 mit Metallverbindungen der Formel (III),



in welcher

R^1 die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebene Bedeutung hat und

Me für Lithium, Dihydroxyboranyl oder einen Rest der Formel



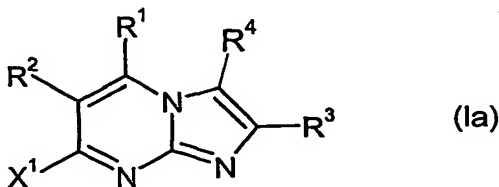
oder MgHal

10

steht, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und
15 gegebenenfalls die so erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel (Ia)

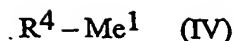


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und X^1 die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

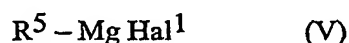
5 R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

Me^1 für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

10 β) mit Grignard-Verbindungen der Formel



in welcher

R^5 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

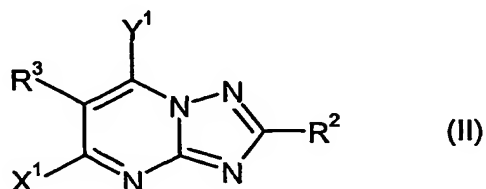
Hal^1 für Chlor oder Brom steht,

15 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Triazolopyrimidin der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
6. Verwendung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der
20 Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.
7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß

einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

9. Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



5 in welcher

R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

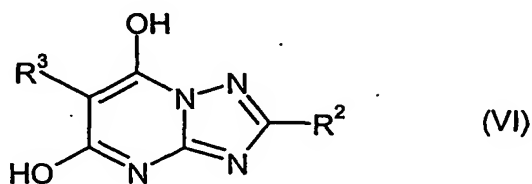
R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

X^1 für Halogen steht und

10 Y^1 für Halogen steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Dihalogen-triazolopyrimidinen der Formel (II) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man

(b) Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel

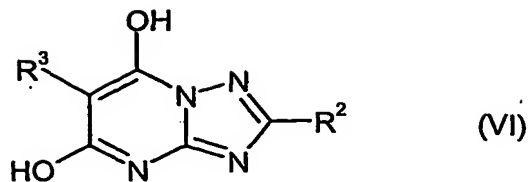


15 in welcher

R^2 und R^3 die im Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

11. Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel



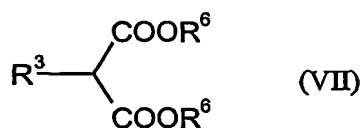
in welcher

R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

5 R^3 für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht.

12. Verfahren zur Herstellung von Dihydroxy-triazolo-pyrimidinen der Formel (VI) gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

(c) Heterocyclymalonester der Formel

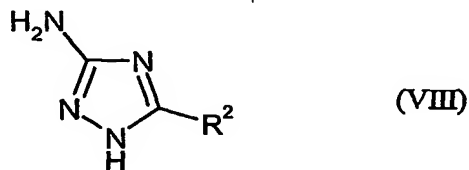


10 in welcher

R^3 die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat und

R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

mit Aminotriazolen der Formel

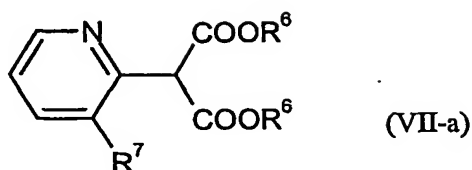


15 in welcher

R^2 die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

13. Pyridylmalonester der Formel



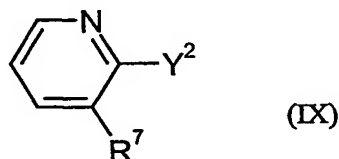
in welcher

R^6 die Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

5 R^7 für Halogen oder Halogenalkyl steht.

14. Verfahren zur Herstellung von Pyridylmalonestern der Formel (VII-a) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man

(d) Halogenpyridine der Formel

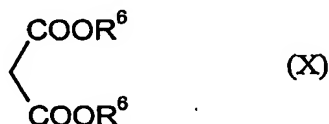


10 in welcher

R^7 die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat und

Y^2 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

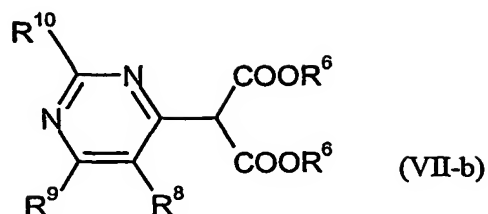


15 in welcher

R^6 die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

15. Pyrimidylmalonester der Formel



in welcher

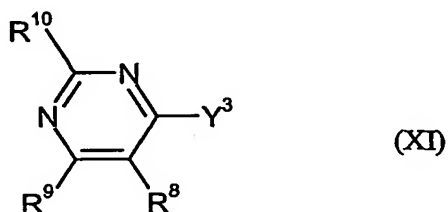
R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

5 R^8 für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy stehen.

16. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidylmalonestern der Formel (VII-b) gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man

10 (e) Halogenpyrimidine der Formel

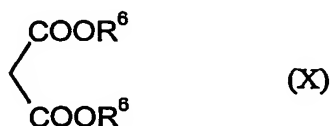


in welcher

R^8 , R^9 und R^{10} die im Anspruch 15 angegebenen Bedeutungen haben und

Y^3 für Halogen steht,

15 mit Malonestern der Formel



in welcher

R⁶ die im Anspruch 15 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/90 C07D487/04 C07D213/61 C07D213/55
 //(C07D487/04,249:00,239:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, BIOSIS, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2004/011467 A (HOKKO CHEM IND CO ; MURAKAMI HIDEYUKI (JP); WAKABAYASHI HITOSHI (JP);) 5 February 2004 (2004-02-05) Schema 1 und 2 page 37 - page 40; claim 7; tables 23-25 -----	1-8
X	WO 02/02563 A (AMERICAN HOME PROD) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application page 73, line 9 - line 11; claim 2 -----	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 02, 5 February 2003 (2003-02-05) & JP 2002 308878 A (NIPPON SODA CO LTD), 23 October 2002 (2002-10-23) abstract ----- -/-	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 2005

Date of mailing of the international search report

10 08. 2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006368

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/50077 A (HENRICH MARIELOUISE ; MAULER-MACHNIK ASTRID (DE); HILGERS PETRA (DE);) 27 June 2002 (2002-06-27) example 1; table 1 -----	1
A	YASUO MAKISUMI: "SYNTHESIS OF POTENTIAL ANTICANCER AGENTS VI. REACTIVITY OF 6-BROMO-S-TRIAZOLO 2,3-APYRIMIDINES" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, TOKYO, JP, vol. 9, 1961, pages 814-817, XP001040489 ISSN: 0009-2363 examples VII,VIII -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/006368**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

Although claims 6 and 7 relate to methods which, according to page 33 of the description, can also be used to treat of the human body, the search was carried out and was based on the stated effects of the compound.
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4, 5-8

Remark on Protest

☐
☐

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.1

Although claims 6 and 7 relate to methods which, according to page 33 of the description, can also be used to treat of the human body, the search was carried out and was based on the stated effects of the compound.

Continuation of Box III

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-4 and 5-8

Triazolopyrimidines, the preparation thereof from intermediate products of formula (II), and their use for controlling microorganisms.

2. Claims 9 and 10

Intermediate products of formula (II) and the preparation thereof.

3. Claims 11 and 12

Intermediate products of formula (VI) and the preparation thereof.

4. Claims 13 and 14

Intermediate products of formula (VII-a) and the preparation thereof.

5. Claims 15 and 16

Intermediate products of formula (VII-b) and the preparation thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006368

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004011467	A	05-02-2004	WO 2004011467 A1	05-02-2004
WO 0202563	A	10-01-2002	AU 7306201 A	14-01-2002
			BG 107277 A	30-01-2004
			BR 0112038 A	01-04-2003
			CA 2413802 A1	10-01-2002
			CN 1592624 A	09-03-2005
			CZ 20024150 A3	17-09-2003
			EP 1307200 A2	07-05-2003
			HU 0300798 A2	28-07-2003
			JP 2004502691 T	29-01-2004
			MX PA02011913 A	22-04-2003
			NO 20026195 A	27-02-2003
			NZ 523807 A	24-09-2004
			PL 360027 A1	06-09-2004
			SK 18412002 A3	03-06-2003
			WO 0202563 A2	10-01-2002
			US 2002068744 A1	06-06-2002
			ZA 200300793 A	20-07-2004
JP 2002308878	A	23-10-2002	NONE	
WO 0250077	A	27-06-2002	DE 10063115 A1	27-06-2002
			AU 3167602 A	01-07-2002
			WO 0250077 A2	27-06-2002
			EP 1349859 A2	08-10-2003
			JP 2004516296 T	03-06-2004
			US 2004097522 A1	20-05-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006368

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A01N43/90 C07D487/04 C07D213/61 C07D213/55
 //(C07D487/04,249:00,239:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, BIOSIS, EMBASE

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/011467 A (HOKKO CHEM IND CO ; MURAKAMI HIDEYUKI (JP); WAKABAYASHI HITOSHI (JP);) 5. Februar 2004 (2004-02-05) Schema 1 und 2 Seite 37 - Seite 40; Anspruch 7; Tabellen 23-25	1-8
X	WO 02/02563 A (AMERICAN HOME PROD). 10. Januar 2002 (2002-01-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 73, Zeile 9 - Zeile 11; Anspruch 2	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. August 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. 08. 2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Härtinger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 02, 5. Februar 2003 (2003-02-05) & JP 2002 308878 A (NIPPON SODA CO LTD), 23. Oktober 2002 (2002-10-23) Zusammenfassung -----	1-8
A	WO 02/50077 A (HENRICH MARIELOUISE ; MAULER-MACHNIK ASTRID (DE); HILGERS PETRA (DE);) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1
A	YASUO MAKISUMI: "SYNTHESIS OF POTENTIAL ANTICANCER AGENTS VI. REACTIVITY OF 6-BROMO-S-TRIAZOLO 2,3-APYRIMIDINES" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, TOKYO, JP, Bd. 9, 1961, Seiten 814-817, XP001040489 ISSN: 0009-2363 Beispiele VII,VIII -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006368

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☒ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Obwohl die Ansprüche 6 und 7 Verfahren umfassen, die gemäß Seite 33 der Beschreibung auch zur Behandlung des menschlichen Körpers dienen, wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Verbindung.
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-4, 5-8

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4,5-8

Triazolopyrimidine, deren Herstellung aus den Zwischenprodukten mit der Formel (II), sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Mikroorganismen

2. Ansprüche: 9,10

Zwischenprodukte (II) und deren Herstellung

3. Ansprüche: 11,12

Zwischenprodukte (VI) und deren Herstellung

4. Ansprüche: 13,14

Zwischenprodukte (VII-a) und deren Herstellung

5. Ansprüche: 15,16

Zwischenprodukte (VII-b) und deren Herstellung

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004011467	A	05-02-2004	WO 2004011467 A1	05-02-2004
WO 0202563	A	10-01-2002	AU 7306201 A	14-01-2002
			BG 107277 A	30-01-2004
			BR 0112038 A	01-04-2003
			CA 2413802 A1	10-01-2002
			CN 1592624 A	09-03-2005
			CZ 20024150 A3	17-09-2003
			EP 1307200 A2	07-05-2003
			HU 0300798 A2	28-07-2003
			JP 2004502691 T	29-01-2004
			MX PA02011913 A	22-04-2003
			NO 20026195 A	27-02-2003
			NZ 523807 A	24-09-2004
			PL 360027 A1	06-09-2004
			SK 18412002 A3	03-06-2003
			WO 0202563 A2	10-01-2002
			US 2002068744 A1	06-06-2002
			ZA 200300793 A	20-07-2004
JP 2002308878	A	23-10-2002	KEINE	
WO 0250077	A	27-06-2002	DE 10063115 A1	27-06-2002
			AU 3167602 A	01-07-2002
			WO 0250077 A2	27-06-2002
			EP 1349859 A2	08-10-2003
			JP 2004516296 T	03-06-2004
			US 2004097522 A1	20-05-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.